

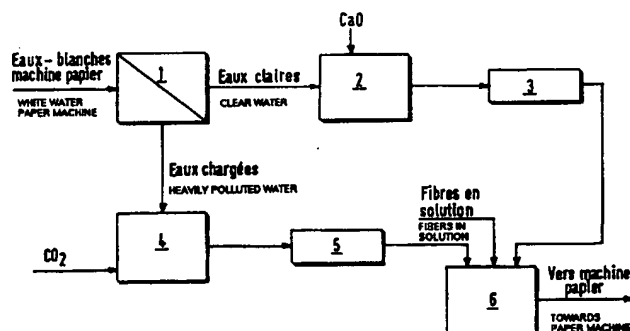


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>D21H 17/70, C01F 11/18, D21C 9/00, 5/02</b>		<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/42657</b>
			(43) Date de publication internationale: 26 août 1999 (26.08.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00366		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: 18 février 1999 (18.02.99)			
(30) Données relatives à la priorité: 98/02097 20 février 1998 (20.02.98) FR 98/02096 20 février 1998 (20.02.98) FR			
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(72) Inventeur; et			
(75) Inventeur/Déposant (US seulement): RICHARD, Christian [FR/FR]; 10, impasse du Chardonnet, F-73000 Chambéry (FR).			
(74) Mandataire: VESIN, Jacques; L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).			

(54) Title: CALCIUM CARBONATE SYNTHESIS METHOD AND RESULTING PRODUCT

(54) Titre: PROCÉDE DE SYNTHÈSE DE CARBONATE DE CALCIUM, PRODUIT OBTENU



## (57) Abstract

The invention concerns a method for obtaining fibres integral with calcium carbonate particles which consists in contacting the fibres to be treated with carbon dioxide generators and with at least a composition containing  $\text{Ca}^{++}$  ions capable of reacting with the carbon dioxide so as to obtain "in fine" a calcium carbonate precipitate "in situ" on the fibres. Preferably, calcium bicarbonate is used as carbon dioxide generator. The invention also concerns a method for eliminating calcium carbonate from other insoluble substances contained in various aqueous media, and derived in particular from papers to be recycled, and de-inking sludge which consists in injecting  $\text{CO}_2$  in the medium to be treated, solubilizing the calcium carbonate into calcium bicarbonate, separating the calcium bicarbonate formed by filtering the medium after reaction.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé pour l'obtention de fibres solidaires de particules de carbonate de calcium dans lequel les fibres à traiter sont mises au contact de moyens générateurs de gaz carbonique et d'au moins une composition contenant des ions  $\text{Ca}^{++}$  pouvant réagir avec le gaz carbonique de manière à obtenir "in fine" une précipitation de carbonate de calcium "in situ" sur les fibres. De préférence, on utilise le bicarbonate de calcium comme générateur de gaz carbonique. L'invention concerne également un procédé d'élimination du carbonate de calcium des autres insolubles contenus dans différents milieux aqueux, et provenant notamment des papiers à recycler, et des boues de désencrage dans lequel on injecte du  $\text{CO}_2$  dans le milieu à traiter, on solubilise le carbonate de calcium en bicarbonate de calcium, on sépare le bicarbonate de calcium formé par filtration du milieu après réaction.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**"PROCEDE DE SYNTHESE DE CARBONATE DE CALCIUM  
PRODUIT OBTENU"**

La présente invention concerne un procédé de  
5 synthèse de carbonate de calcium au contact de fibres et le  
nouveau produit obtenu. Elle se rapporte plus  
particulièrement à un procédé pour l'obtention de fibres  
solidaires de particules de carbonate de calcium dans  
lequel les fibres à traiter sont mises au contact de moyens  
10 générateurs de gaz carbonique et d'au moins une composition  
contenant des ions  $\text{Ca}^{++}$  pouvant réagir avec le gaz  
carbonique de manière à obtenir « in fine » une  
précipitation de carbonate de calcium « in situ » sur les  
fibres.

15 L'invention se rapporte également à un procédé  
d'élimination du carbonate de calcium des autres composés  
non solubles contenus dans différents milieux aqueux et  
provenant notamment des papiers à recycler et des boues de  
désencrage.

20 Il est bien connu dans les différents domaines  
concernés par les produits à base de fibres, parmi  
lesquels, le domaine de la pâte à papier qu'il convient  
d'apporter à celles-ci des charges, généralement minérales,  
afin de leur conférer certaines propriétés physiques. De  
25 plus, eu égard au coût élevé de la production et de la  
transformation des dites fibres, les charges se présentent  
comme un substitut meilleur marché permettant de diminuer  
le coût de fabrication des produits les contenant.

En particulier, dans le domaine de la papeterie, outre  
30 les économies engendrées, les charges confèrent au papier  
de nombreuses qualités parmi lesquelles : opacité et  
blancheur, densité et porosité, ainsi qu'imprimabilité et  
toucher.

L'opacité est une qualité essentielle pour le papier, tout spécialement pour les papiers destinés à l'impression et l'écriture où il est souhaitable que l'encre transparaisse aussi peu que possible au revers de la  
5 feuille. Pour l'imprimerie, et d'autres applications, on recherche aussi des qualités de blancheur que ne présentent pas toujours les fibres seules. Le papetier, dans ce cas, ajoute des charges.

Les charges sont en général des poudres minérales;  
10 elles sont ajoutées aux fibres avant la formation de la feuille de papier; on parle de charges ajoutées dans la masse lors de la fabrication de la suspension fibreuse qui alimente la machine à papier (lorsqu'elles sont ajoutées après que la feuille soit séchée, on parle de pigments  
15 ajoutés par enduction sur la feuille de papier séchée qui sort de la machine à papier, l'opération est appelée « le couchage »).

Généralement, les charges sont mélangées aux fibres lors de la fabrication de la suspension fibreuse.  
20 Synthétiques ou naturelles, elles sont préparées « ex situ », c'est-à-dire précipitées ou broyées, et tamisées avant d'être mises en œuvre dans la papeterie.

Les principales charges naturelles sont le kaolin (silicate d'aluminium), le talc (silicate de magnésium) et  
25 le carbonate de calcium; les principales charges synthétiques sont l'oxyde de titane, l'hydroxyde d'aluminium, le mélange sulfate d'aluminium plus chaux appelé « blanc satin », et le carbonate de calcium précipité.

30 Les récents développements de collage du papier en milieu alcalin ont favorisé l'utilisation parmi ces différentes charges des carbonates de calcium tant naturels que précipités, les précipités prenant une part de plus en plus importante, non seulement grâce à leur blancheur plus

élevée, mais aussi grâce à leurs caractéristiques morphologiques.

Les charges sont introduites en quantité variable selon les sortes de papier, entre 5 et 35 % en poids en moyenne. Il y a un intérêt économique à augmenter la teneur en charges lorsque le papier est vendu sur la base de son poids, ou par feuille: on substitue partiellement au coût élevé des fibres, le coût moindre des charges. Cependant une teneur trop élevée en charges affaiblit les performances mécaniques du papier, ce qui conduit les fabricants à utiliser des agents de liaison et de rétention; d'autres additifs chimiques sont aussi utilisés, parmi lesquels des agents de collage afin de diminuer la sensibilité de la feuille à l'eau, des agents de drainage pour faciliter l'écoulement au cours de la mise en forme de la feuille .

L'optimisation du taux de charges reposera essentiellement sur la forme et la répartition des cristaux minéraux dans les fibres. Leur pureté et leurs caractéristiques cristallographiques influenceront sur les qualités du papier .

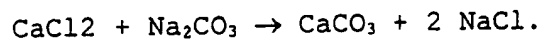
Le papier est donc un matériau composite dont la fabrication nécessite une suite d'étapes faisant appel à plusieurs technologies pour le mélange de matières premières aux propriétés physiques et chimiques très différentes, la formation d'une feuille humide par élimination d'eau, le séchage de la feuille humide, le traitement éventuel de la surface de la feuille, et le recyclage des eaux diverses issues du procédé, appelées « eaux blanches ».

Si les matières premières principales sont les fibres végétales et les charges, les additifs chimiques, produits chers pour la plupart, sont nécessaires au bon déroulement

de chaque étape; en diminuer les quantités est donc un objectif pour le fabricant de papier.

Incorporer les charges aux fibres est une étape essentielle du processus de fabrication du papier. Face aux  
5 nombreuses difficultés rencontrées dans la réalisation de cette étape, différents procédés et produits ont été proposés en vue d'améliorer l'impact des charges, tant dans le procédé papetier que dans les qualités du produit fini. L'une des voies préconisées consiste à préparer « in  
10 situ », donc en présence de fibres, les charges, afin de mieux les retenir et répartir dans le matelas fibreux.

Il est ainsi connu de US-A-2583548 , un procédé consistant à imprégner des fibres de cellulose d'une solution contenant du chlorure de calcium, puis à faire  
15 réagir ce sel avec le carbonate de sodium selon la réaction de double décomposition de deux sels :

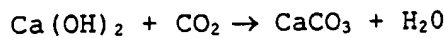


L'imprégnation du chlorure de calcium dans les fibres permet alors de précipiter le carbonate de calcium dans les  
20 fibres, ou autour des fibres. Le chlorure de sodium, produit secondaire issu de la réaction, doit être éliminé par lavage, ce qui complique la mise en œuvre industrielle.

Il est aussi connu de US-A-5096539, un procédé décrivant selon ce même principe, une précipitation « in  
25 situ » du carbonate de calcium à partir de chlorure de calcium, ce procédé introduisant une étape de lavage des fibres avant l'ajout de carbonate de sodium afin d'éliminer le chlorure de calcium situé à l'extérieur des fibres et de précipiter plus spécifiquement le carbonate de calcium dans  
30 la partie creuse des fibres, le lumen. Ce procédé, s'il améliore la rétention et le maintien des propriétés mécaniques en favorisant le contact entre les fibres et donc les liaisons fibres/fibres (puisque la charge est à l'intérieur de celles-ci) fait appel à des lavages

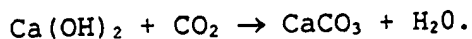
successifs qui limitent considérablement la portée industrielle de l'invention.

Il est également connu de la demande Japonaise J60-297382 un procédé de carbonatation d'hydroxyde de chaux selon la réaction :



Dans ce procédé, de l'hydroxyde de chaux est mis en présence de fibres. L'hydroxyde de chaux est ajouté sous forme solide. Les fibres sont présentes sous forme d'une suspension, elles doivent présenter des fibrilles à leur surface afin de permettre de retenir ultérieurement le carbonate de calcium. L'ensemble est mélangé sous agitation pendant un temps de l'ordre d'une dizaine de minutes. Le gaz carbonique est alors insufflé sous agitation pour carbonater la chaux. Cette phase d'agitation est inévitable; elle assure l'uniformité de la réaction et la production de particules de carbonate de calcium uniformes. Le temps de réaction dépend de la proportion de chaux ajoutée et de la concentration du gaz carbonique; il est en général de l'ordre de 30 minutes. Ce procédé, s'il a l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de lavage, reste complexe à mettre en œuvre en continu. En particulier, lors de la première étape, il est nécessaire de préparer le lait de chaux au contact des fibres et surtout de fibrilles, en milieu relativement concentré et généralement, on ajoute en quantité pondérale, plus de chaux vive que de fibres. Dans la deuxième étape, très délicate à conduire, on a recours à une agitation très importante et déterminante pour que le gaz carbonique injecté dans la suspension de fibres et de chaux éteinte, puisse réagir avec l'hydroxyde de chaux, afin de former ensuite des amas de cristaux emprisonnant les fibrilles. Les fibres seront d'autant mieux solidarisées aux cristaux que ceux-ci seront en plus forte concentration.

Il est aussi connu de US-A-5223090, en application de cette même réaction:



Un procédé de synthèse de  $\text{CaCO}_3$  « in situ » au contact  
5 de fibres cellulosiques dans lequel le calcium est ajouté à  
l'état pulvérulent sous forme de  $\text{CaCO}$  ou  $\text{Ca(OH)}_2$  à des  
fibres creuses contenant de l'eau à l'intérieur et dans les  
parois. Selon ce procédé, les fibres ne peuvent en aucun  
cas se présenter sous la forme d'une suspension aqueuse de  
10 fibres au moment de l'ajout du gaz carbonique, celui-ci  
devant être ajouté en quantité suffisante pour assurer une  
complète réaction. Cette étape s'effectue nécessairement  
dans un réacteur, à des conditions de pression et  
d'agitation variables suivant la teneur en eau des fibres.  
15 Le produit ainsi obtenu à l'issue de cette réaction doit  
alors être transféré pour intégrer le processus papetier ou  
être utilisé comme additif. Selon ce procédé, et afin de  
faciliter le mélange de la chaux et des fibres, il peut  
être préférable de charger les fibres dans une suspension  
20 riche en eau, puis de centrifuger la dite suspension afin  
d'en éliminer l'eau avant de procéder à l'ajout du dioxyde  
de carbone en réacteur pressurisé.

Il est aussi connu de la demande de brevet français  
2689530, un procédé d'obtention « in situ » de fibres  
25 chargées en carbonate de calcium dans lequel on observe de  
la même manière que pour les deux brevets précédemment  
cités l'application du schéma réactionnel impliquant les  
deux étapes successives suivantes: mise en contact des  
fibres et de l'hydroxyde de calcium, puis ajout de dioxyde  
30 de carbone. Le procédé décrit dans cette demande de brevet  
français possède les mêmes inconvénients que ceux du  
procédé décrit dans la demande japonaise J60-297382, c'est  
à dire : la nécessité d'utiliser une proportion de charges  
importante afin que les précipités de carbonate de calcium



formés emprisonnent les fibrilles pour les solidariser, la nécessité de disposer d'une suspension contenant des fibres riches en fibrilles, mais aussi le recours à un dispositif puissant de mélange pour que le gaz injecté réagisse avec  
5 l'hydroxyde de chaux.

Tous les procédés décrits ci-dessus possèdent en outre l'inconvénient de ne pas permettre une purification des charges en vue d'améliorer la blancheur: il est en effet impossible dans ces procédés d'éliminer des impuretés  
10 colorées éventuellement présentes dans le bain qui viendront donc se déposer sur la fibre, en même temps que le carbonate, et limiteront donc la blancheur du papier ainsi obtenu.

Les procédés décrits ci-dessus ne sont pas directement  
15 applicables dans le processus papetier car ils ne peuvent pas s'intégrer dans le circuit actuel de fabrication, soit parce qu'ils nécessitent des phases de lavage complexes, soit parce qu'ils proposent des réactions chimiques délicates du type gaz/liquide/solide en présence de fibres.

20 A l'heure actuelle, il n'existe donc pas de procédé de préparation de carbonate de calcium « in situ » qui s'intègre simplement dans le processus papetier, qui permette d'obtenir un carbonate de calcium précipité « in situ » de grande blancheur et de granulométrie rigoureuse à  
25 partir d'une source de carbonate de calcium quelconque, ou qui s'applique à une suspension fibreuse dont la dilution est conforme à celle des suspensions qui alimentent la machine à papier.

D'une manière plus générale, il n'existe pas à l'heure  
30 actuelle de procédé permettant d'éliminer le carbonate de calcium dans un milieu aqueux et/ou de séparer ce carbonate de calcium des autres produits insolubles dans un milieu aqueux, notamment les boues de désencrage des vieux papiers ou provenant des papiers recyclés.

L'invention permet de résoudre notamment les problèmes posés.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte une étape de réalisation d'une première  
5 composition contenant du bicarbonate de calcium, une étape de réalisation d'une seconde composition contenant de l'hydroxyde de calcium, une étape de mélange des première et deuxième compositions ainsi que des fibres à traiter de manière à engendrer la précipitation du carbonate de  
10 calcium au contact d'au moins certaines fibres.

De préférence, le bicarbonate de calcium contenu dans la première composition est obtenu par traitement de carbonate de calcium par du dioxyde de carbone.

Selon une première variante de l'invention, les ions  
15  $\text{Ca}^{++}$  proviennent pour au moins une partie d'une eau chargée en carbonate de calcium.

Selon une autre variante de l'invention, les ions  $\text{Ca}^{++}$  proviennent pour au moins une partie d'une solution de chaux.

20 Afin d'éliminer les impuretés, la première et/ou la deuxième composition sont de préférence filtrées avant mélange.

Le carbonate de calcium utilisé pour préparer la première composition selon l'invention qui peut être d'origine  
25 quelconque, carbonate de calcium naturel de pureté indifférente, particules fines présentes dans des eaux de récupération ou toute autre provenance, est de préférence présent sous forme d'une suspension aqueuse contenant entre 0,5 g/l et 10 g/l, de préférence entre 1,5 g/l et 3 g/l et  
30 plus particulièrement 2 g/l.

De préférence, le dioxyde de carbone est injecté sous forme de gaz pur, ou dilué à une pression totale de l'ordre de la pression atmosphérique ou plus élevée.

De manière préférentielle, la seconde composition selon l'invention, est une suspension aqueuse de chaux, la concentration en hydroxyde de calcium étant comprise entre 1 g/l et 10 g/l, de préférence entre 1,5 g/l et 2,5 g/l et plus particulièrement 2 g/l (avant filtration). La concentration la plus judicieuse correspond à une concentration légèrement supérieure à la limite de solubilité de l'hydroxyde de calcium en milieu aqueux aux conditions de température et de pression mises en œuvre, de telle sorte que la solution de chaux issue de la filtration ultérieure préférentielle soit saturée .

Selon une variante de l'invention, lors de l'utilisation d'une machine de fabrication de papier pour faire du papier à partir des fibres, la dite machine rejetant des eaux résiduelles dites « eaux blanches », la première composition comporte au moins une partie des « eaux blanches » issues de la machine de fabrication de papier.

Selon une autre variante de l'invention, lors de l'utilisation d'une machine de fabrication de papier pour faire du papier à partir des fibres, la dite machine rejetant des eaux résiduelles dites « eaux blanches », la seconde composition comporte au moins une partie des « eaux blanches » issues de la machine de fabrication de papier

De préférence, lors de l'utilisation d'une machine de fabrication de papier pour faire du papier à partir des fibres, la dite machine rejetant des eaux résiduelles, dites « eaux blanches », le procédé selon l'invention comporte une étape de séparation en deux parties des « eaux blanches » par filtration, la partie non filtrée étant dite « eaux chargées », la partie filtrée étant dite « eaux claires », une étape d'utilisation des « eaux chargées » pour fabriquer la première composition, une étape d'utilisation des « eaux claires » pour fabriquer la

seconde composition. Les «eaux chargées» contiennent des particules de carbonate de calcium très fines, l'ajustement de la quantité de carbonate de calcium nécessaire est effectué par ajout de carbonate de calcium de qualité  
5 quelconque. La qualité de l'hydroxyde de chaux ajoutée aux « eaux claires » pour fabriquer la seconde composition est elle aussi quelconque.

Il est particulièrement avantageux dans le procédé selon l'invention dans lequel la première composition est  
10 une solution de bicarbonate de calcium, et la seconde composition est une solution d'eau de chaux, de filtrer les dites compositions avant le mélange, de manière à éliminer notamment les résidus insolubles colorés avant la précipitation du carbonate de calcium et à obtenir un  
15 carbonate de calcium, d'une blancheur au moins égale à 95 (selon le degré de blancheur ISO).

Le procédé, selon l'invention, s'applique à tout type de fibres utilisées en papeterie, quels que soient leur nature et leur degré de raffinage.

20 De préférence, les fibres à traiter se présenteront sous la forme d'une suspension de fibres dans l'eau contenant entre 1 à 15 % en poids de fibres et plus préférentiellement, entre 5 et 10% en poids de fibres.

Le nouveau produit complexe, selon l'invention,  
25 contient des fibres et des charges cristallisées à leur contact, et est caractérisé en ce que les cristaux de carbonate de calcium sont fixés à la surface des fibres, ils sont unitaires et régulièrement répartis sur la totalité de la surface des fibres et non agglomérés ou  
30 regroupés en amas, ils sont réguliers et d'une taille comprise entre 0,5 et 5  $\mu\text{m}$ .

Selon une variante de l'invention, le nouveau produit complexe est caractérisé en ce que sa teneur en carbonate de calcium est comprise entre 2 et 50 % en poids par

rapport à la matière sèche totale et de préférence entre 2 et 30 %.

Selon un autre aspect, le procédé selon l'invention qui concerne un procédé d'élimination du carbonate de calcium des autres insolubles contenus dans différents milieux aqueux et provenant notamment des papiers à recycler et des boues de désencrage est caractérisé en ce qu'il comporte, une étape d'injection de CO<sub>2</sub> dans le milieu à traiter, une étape de solubilisation du carbonate de sodium en bicarbonate, une étape de séparation du bicarbonate de calcium formé par filtration du milieu après réaction.

De préférence, le bicarbonate de calcium formé est traité pour fournir du carbonate de calcium.

De préférence, la solution contenant le bicarbonate de calcium est mise au contact d'une solution d'hydroxyde de calcium pour fournir du carbonate de calcium.

De manière avantageuse, la solution d'hydroxyde de calcium est préalablement filtrée en vue d'éliminer les impuretés insolubles.

Selon une variante de l'invention, l'étape de formation du carbonate de calcium est réalisée en présence de fibres pour réaliser un précipité de carbonate de calcium "in situ" sur les fibres.

Selon une autre variante de l'invention, des particules solides inertes sont ajoutées à l'une des solutions après filtration et avant le mélange en tant qu'initiateur de croissance des grains de carbonate de calcium.

Selon une autre variante de l'invention, le carbonate de calcium est précipité "ex situ" en l'absence de support.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation suivants, donnés à titre non limitatifs, conjointement avec les figures qui représentent :

La figure 1 est un schéma du procédé de synthèse de carbonate de calcium au contact de fibres dans le processus papetier.

Les figures 2 à 4 sont des vues au microscope électronique à balayage (MEB) du nouveau produit selon l'invention.

Les figures 5 à 7 sont des vues au microscope électronique à balayage d'un produit témoin.

Le procédé de synthèse de carbonate de calcium au contact de fibres dans le processus papetier, selon le procédé de l'invention, est schématiquement représenté sur la figure 1.

Les « eaux blanches » sont séparées en deux parties par filtration dans le séparateur (1); la part filtrée exempte de carbonate de calcium forme les « eaux claires », la part non filtrée, enrichie en carbonate de calcium, forme les « eaux chargées ».

Les « eaux claires » sont utilisées pour fabriquer un lait de chaux. Pour cela, elles passent dans le mélangeur d'hydroxyde de calcium (2) où on ajoute de la chaux. La qualité de la chaux ajoutée peut être quelconque: chaux vive, chaux éteinte, résidus de four à chaux, ou de fours brûlant des déchets de papiers par exemple. La quantité de chaux est déterminée de telle sorte que le lait de chaux ait préférentiellement une concentration légèrement supérieure à la limite de solubilité de l'hydroxyde de chaux dans les conditions opératoires. Le lait de chaux est filtré dans le filtre d'eau de chaux (3) afin d'éliminer les impuretés provenant de la chaux ajoutée ainsi que les impuretés résiduelles pouvant provenir des eaux recyclées.

Les eaux chargées en carbonate de calcium sont ajustées en concentration dans le carbonateur (4) par ajout de carbonate de calcium de qualité quelconque. Elles sont traitées au CO<sub>2</sub> gazeux afin de transformer le carbonate de

calcium insoluble en bicarbonate de calcium dont la solubilité est supérieure selon la réaction bien connue:



On fabrique ainsi une solution saturée en bicarbonate de calcium (soluble), contenant de 1 à plus de 3g/l de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . La solution obtenue est filtrée dans le filtre bicarbonate (5) afin d'éliminer les impuretés insolubles, provenant tant des eaux recyclées que du carbonate de calcium ajouté, supprimant ainsi tout particulièrement les résidus insolubles colorés.

Selon un autre aspect de l'invention, on réalise un carbonate de calcium pur ou sensiblement pur, par transformation du carbonate de calcium non soluble contenu dans une solution de récupération quelconque en bicarbonate de calcium soluble, puis séparation d'un côté des particules, et de l'autre de la solution aqueuse contenant le bicarbonate, qui peut être ensuite précipité soit sur les fibres, soit « ex situ ». Ce mode d'obtention de carbonate de calcium permet ainsi la récupération du carbonate de calcium présent dans différents milieux aqueux liés (ou non) à la papeterie, provenant notamment des papiers à recycler et des boues de désencrage. Selon ce mode particulier de l'invention, le milieu aqueux contenant entre autres composés insolubles le carbonate de calcium, est traité au  $\text{CO}_2$ , puis filtré. La phase aqueuse contenant le bicarbonate de calcium peut être traitée pour fournir du carbonate de calcium qui sera ajouté dans le séparateur (1) ou pourra être utilisée par ailleurs et dans le cadre de l'invention; la phase aqueuse contenant le bicarbonate de calcium peut aussi après ajustement des concentrations, être ajoutée directement dans la cuve de cristallisation (6) ou être utilisée ailleurs et dans le cadre de l'invention.

Les filtrations ainsi réalisées sur les solutions contenant les ions calcium, permettront d'obtenir par la suite des cristaux de carbonate de calcium d'une grande blancheur.

5 Les fibres auxquelles s'applique le procédé proviennent de la machine à papier en amont du procédé, elles sont ici présentes sous la forme d'une suspension aqueuse, elles sont raffinées selon les caractéristiques finales demandées au papier. L'invention s'applique quel  
10 que soit le degré de raffinage.

Les solutions contenant le bicarbonate de calcium, l'hydroxyde de chaux ainsi que la suspension de fibres sont ensuite mélangées dans la cuve de cristallisation (6), en continu ou en discontinu selon les besoins et les facilités  
15 de la production. On fera varier la vitesse de mélange et le temps de mélange pour optimiser les formes cristallographiques.

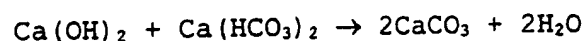
La cristallisation du carbonate de calcium s'effectue alors au niveau des fibres, selon le schéma réactionnel  
20 suivant:



le PH étant inférieur à 8, le  $\text{CO}_2$  libéré lors de la réaction est immédiatement consommé en tout lieu où il apparaît par l'hydroxyde de calcium selon la réaction:



soit :



L'avantage du produit obtenu selon l'invention, outre les qualités de blancheur qui résultent des purifications  
30 par filtration, est mesuré par le taux de cristaux qui se fixent au contact des fibres et par les caractéristiques morphologiques des cristaux ainsi formés(et décrites ci-après).



## EXEMPLE 1:

L'exemple suivant permet de mieux illustrer l'invention.

On prépare trois solutions:

5        Solution aqueuse A = 120 g contenant 9,60 grammes de fibres végétales, soit 80 g/l.

      Solution aqueuse B = 970 g contenant 1,60 grammes de  $\text{Ca(OH)}_2$ , soit 1,60 g/l.

10       Solution aqueuse C = 1600 g contenant 3,5 grammes de  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ , soit 2,2 g/l.

      La solution B est préparée dans un bêcher contenant 2000 g d'eau. On ajoute 6 g de chaux vive  $\text{CaO}$ . On agite dix minutes à température ambiante. On filtre la solution pour éliminer les produits résiduels en suspension et par  
15       dilution, on ajuste le titre à 1,6 g/l de  $\text{Ca(OH)}_2$ . On prélève 970 g de cette solution.

      La solution C est préparée dans un réacteur contenant 2000 g d'eau à température ambiante et munie d'une turbine autoaspirante. On ajoute 6 g de  $\text{CaCO}_3$  broyé à 10  $\mu\text{m}$  et,  
20       après fermeture du réacteur, on injecte sous une pression de 3 bars, du gaz  $\text{CO}_2$  et on maintient cette pression durant 5 minutes. Ensuite, après décompression et léger vide pour éliminer le  $\text{CO}_2$  dissous, on filtre cette solution pour éliminer les produits résiduels en suspension et par  
25       dilution, on ajuste le titre à 2,2 g/l de  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ . On prélève à 1600 g de cette solution.

      On mélange A + B + C dans un récipient sous agitation. Aucun additif autre n'est ajouté.

30       On prélève la quantité suffisante de suspension pour fabriquer une formette de papier selon la procédure bien connue de l'homme de métier.

      On récupère après séchage la formette de papier et on dose le carbonate de calcium fixé aux fibres par rapport à

la quantité de carbonate de calcium précipité lors du mélange des solutions B et C.

Le taux de carbonate de calcium fixé aux fibres est de 60 %. La formette contient 20,2 % en poids de carbonate de calcium.

La figure 2 prise au microscope électronique à balayage à un grossissement de 503, montre que le nouveau produit selon l'invention se présente sous la forme d'une structure fibreuse composée de fibres élémentaires portant des cristaux de carbonate de calcium régulièrement répartis dans l'ensemble du produit, sans formation d'agglomérats ou amas.

La figure 3, prise avec un grossissement de 2500, montre que ces cristaux sont unitaires et fixés aux fibres. Leur taille est régulière, de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$  environ.

La figure 4, prise avec un grossissement de 10 000, illustre la croissance des cristaux. Ces cristaux sont ici de structure rhomboédrique.

#### EXEMPLE 2: exemple comparatif.

Cet exemple a été réalisé avec un carbonate de calcium commercial dit « précipité » d'origine SOLVAY, produit 92 E. Dans ce deuxième exemple, la charge est simplement mélangée avec les fibres selon la voie classique bien connue de l'homme de métier.

Solution aqueuse A = 120 g contenant 9,6 grammes de fibres végétales, soit 80 g/l.

Solution aqueuse B = 2570 g contenant 4,30 grammes de carbonate 92 E, soit 1,70 g/l.

On mélange A + B de la même manière que dans l'exemple 1 et on fabrique dans les mêmes conditions une formette de papier.

On récupère après séchage la formette de papier et on dose le carbonate de calcium retenu par les fibres par

rapport à la quantité de carbonate de calcium précipité de la solution B.

Le taux de carbonate de calcium retenu par les fibres est de 15 %, sans additif chimique. La formette contient  
5 seulement 6 % en poids de carbonate de calcium.

La figure 5 prise au microscope électronique à balayage à un grossissement de 503, montre que le produit témoin se présente sous la forme d'une structure fibreuse composée de fibres élémentaires portant des agglomérats de  
10 cristaux de carbonate de calcium répartis de façon irrégulière dans l'ensemble du produit.

La figure 6 prise avec un grossissement de 2500, montre que les cristaux sont agglomérés, et de taille irrégulière.

15 La figure 7, prise avec un grossissement de 10 000, montre que les cristaux fortement agglomérés, emprisonnent les fibrilles. Ces cristaux sont, ici, de structure scalénoédrique.

Ces exemples illustrent l'intérêt de la voie bicarbonate selon l'invention par rapport à la voie classique :

Le taux de fixation du carbonate de calcium sur les fibres est supérieur lorsque l'on adopte la voie bicarbonate.

25 Les cristaux sont unitaires, fixés sur la paroi des fibres et non en amas ou agglomérés.

Les cristaux présentent une forme plutôt plane. Ils sont de taille uniforme. Cette taille varie entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$  et, de préférence, entre 0,5 et 5  $\mu\text{m}$  en fonction,  
30 principalement, de la vitesse de mélange, mais aussi de la concentration des solutions et de la température. Les cristaux sont plus petits lorsque la vitesse de mélange ou la température sont élevées ou lorsque la quantité de carbonate de calcium est faible.

Sans vouloir être liée par une quelconque théorie, la Demanderesse pense que contrairement à ce qui se passe dans le cas d'une précipitation « in situ » à partir hydroxyde de calcium seul, on observe dans le procédé selon l'invention que : partant de bicarbonate de calcium pour faire du carbonate, la réaction se produit dans des micro-domaines où le ph est acide (environ 6 au départ de la réaction) et au contact des fibres. On y assiste à une croissance de cristaux de carbonate de calcium à partir de germes présents sur et au creux les fibres. Cette hypothèse est confortée par le fait que les cristaux de carbonate de calcium selon l'invention se présentent sous la forme de cristaux plats caractéristiques d'un cristal obtenu à partir d'une solution sursaturée par croissance cristalline.

A l'opposé, dans le cas d'une précipitation de carbonate de calcium à partir de  $\text{Ca(OH)}_2$ , la réaction s'effectue en milieu basique et on observe une précipitation sur les fibres par liaison mécanique et non chimique donc par agglomération de cristaux unitaires plus petits tels que décrit dans la demande de brevet français 2689530 et non par une croissance cristalline.

Cette différence de structure du produit pourrait expliquer la meilleure rétention des charges dans les fibres.

Le procédé, selon l'invention, s'applique à toute pâte d'origine mécanique ou chimique, quelque soit son degré de raffinage. On peut également l'appliquer aux pâtes recyclées (totalement ou partiellement): les fibres ou mélange de fibres, recyclées ou non, doivent être mises en solution de la manière décrite ci avant, pour être introduites au niveau de la cuve de cristallisation (6).

En ce qui concerne l'aspect de l'invention relatif à l'élimination du carbonate de calcium ou à la séparation de

celui-ci des autres insolubles, celui-ci découle des exemples ci-dessus:

- Le carbonate de calcium présent dans les boues de désencrage ou autres est transformé en bicarbonate de calcium selon le procédé décrit ci-avant. Le bicarbonate étant soluble, il suffit de filtrer la solution pour obtenir d'un côté de l'eau contenant le bicarbonate solubilisé dans celle-ci et de l'autre, tous les insolubles retenus dans le filtre. Ceci permet de récupérer le carbonate en le faisant à nouveau précipiter et/ou de récupérer des boues sans carbonate de calcium selon l'usage que l'on veut faire de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour l'obtention de fibres solidaires de particules de carbonate de calcium dans lequel les fibres  
5 à traiter sont mises au contact de moyens générateurs de gaz carbonique et d'au moins une composition contenant des ions  $\text{Ca}^{++}$  pouvant réagir avec le gaz carbonique de manière à obtenir " in fine " une précipitation de carbonate de calcium " in situ " sur les fibres  
10 caractérisé en ce qu'il comporte :
- une étape de réalisation d'une première composition contenant du bicarbonate de calcium.
  - une étape de réalisation d'une seconde composition contenant de l'hydroxyde de calcium.
  - 15 - une étape de mélange des première et deuxième compositions ainsi que des fibres à traiter de manière à engendrer la précipitation du carbonate de calcium au contact d'au moins certaines fibres.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce  
20 que le bicarbonate de calcium contenu dans la première composition est obtenu par traitement de carbonate de calcium par du dioxyde de carbone.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les ions  $\text{Ca}^{++}$  proviennent pour au moins une  
25 partie d'une eau chargée en carbonate de calcium.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que les ions  $\text{Ca}^{++}$  proviennent pour au moins une partie d'une solution de chaux.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4  
30 caractérisé en ce que la première composition est filtrée avant mélange.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la seconde composition est filtrée avant mélange.

7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que le carbonate de calcium est présent sous forme d'une suspension aqueuse contenant entre 0,5 g/l et 10 g/l de préférence entre 1,5 g/l et 3 g/l et plus  
5 particulièrement 2 g/l.

8. Procédé selon l'une des revendications 2 à 7 caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est injecté sous forme de gaz pur ou dilué à une pression totale de l'ordre de la pression atmosphérique ou plus élevée.

10 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la seconde composition est une suspension aqueuse de chaux, la concentration en hydroxyde de calcium étant comprise entre 1 g/l et 10 g/l, de préférence entre 1,5 g/l et 2,5 g/l et plus  
15 particulièrement 2 g/l (avant filtration).

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on utilise une machine de fabrication de papier pour faire du papier à partir des fibres, la dite machine rejetant des eaux résiduelles dites "eaux blanches"  
20 caractérisé en ce que la première composition comporte au moins une partie des "eaux blanches" issues de la machine de fabrication de papier.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on utilise une machine de fabrication de papier pour  
25 faire du papier à partir des fibres, la dite machine rejetant des eaux résiduelles dites "eaux blanches" caractérisé en ce que la seconde composition comporte au moins une partie des "eaux blanches" issues de la machine de fabrication de papier.

30 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on utilise une machine de fabrication de papier pour faire du papier à partir des fibres, la dite machine rejetant des eaux résiduelles dites "eaux blanches" caractérisé en ce qu'il comporte:

- une étape de séparation en deux parties des " eaux blanches " par filtration. La partie non filtrée est dite " eaux chargées ", la partie filtrée est dite " eaux claires " .

5       - une étape d'utilisation des " eaux chargées " pour fabriquer la première composition.

- une étape d'utilisation des " eaux claires " pour fabriquer la seconde composition.

10       13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel la première composition est une solution de bicarbonate de calcium et la seconde composition est une solution d'eau de chaux caractérisé en ce que les dites compositions sont filtrées avant le mélange de manière à éliminer notamment les résidus insolubles colorés avant la  
15       précipitation du carbonate de calcium et à obtenir un carbonate de calcium d'une blancheur au moins égale à 95 (selon le degré de blancheur ISO).

20       14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que les fibres à traiter se présentent sous la forme d'une suspension de fibres dans l'eau contenant entre 1 à 15 % de fibres et plus particulièrement préférentiellement entre 5 et 10% en poids.

25       15. Nouveau produit complexe contenant des fibres et des charges cristallisées à leur contact, caractérisé en ce que :

- Les cristaux sont fixés à la surface des fibres.
- Les cristaux sont unitaires et régulièrement répartis sur la totalité de la surface des fibres et non agglomérés ou regroupés en amas.
- 30       - Les cristaux sont réguliers et d'une taille comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$  et de préférence entre 0,5 et 5  $\mu\text{m}$ .

16. Nouveau produit complexe selon la revendication 15 caractérisé en ce que sa teneur en carbonate de calcium est



comprise entre 2 et 50% en poids par rapport à la matière sèche totale et de préférence entre 2 et 20%.

17. Nouveau produit complexe selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une feuille humide.

18. Application du nouveau produit selon l'une des revendications 15 à 17 à la production papiers chargés notamment de papiers impression écriture, papier journal, papier cigarette et papier fin.

19. Procédé d'élimination du carbonate de calcium des autres insolubles contenus dans différents milieux aqueux et provenant notamment des papiers à recycler et des boues de désencrage, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une étape d'injection de  $\text{CO}_2$  dans le milieu à traiter,
- une étape de solubilisation du carbonate de calcium en bicarbonate,
- une étape de séparation du bicarbonate de calcium formé par filtration du milieu après réaction.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le bicarbonate de calcium formé est traité pour fournir du carbonate de calcium.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la solution contenant le bicarbonate de calcium est mise au contact d'une solution d'hydroxyde de calcium pour fournir du carbonate de calcium.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la solution d'hydroxyde de calcium est préalablement filtrée en vue d'éliminer les impuretés insolubles.

23. Procédé selon la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce que l'étape de formation du carbonate de calcium est réalisée en présence de fibres pour réaliser un précipité de carbonate de calcium "in situ" sur les fibres.

24. Procédé selon la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce que des particules solides inertes sont

ajoutées à l'une des solutions après filtration et avant le mélange en tant qu'initiateur de croissance des grains de carbonate de calcium.

25. Procédé selon l'une des revendications 20 à 22,  
5 caractérisé en ce que le carbonate de calcium est précipité  
"ex situ" en l'absence de support.

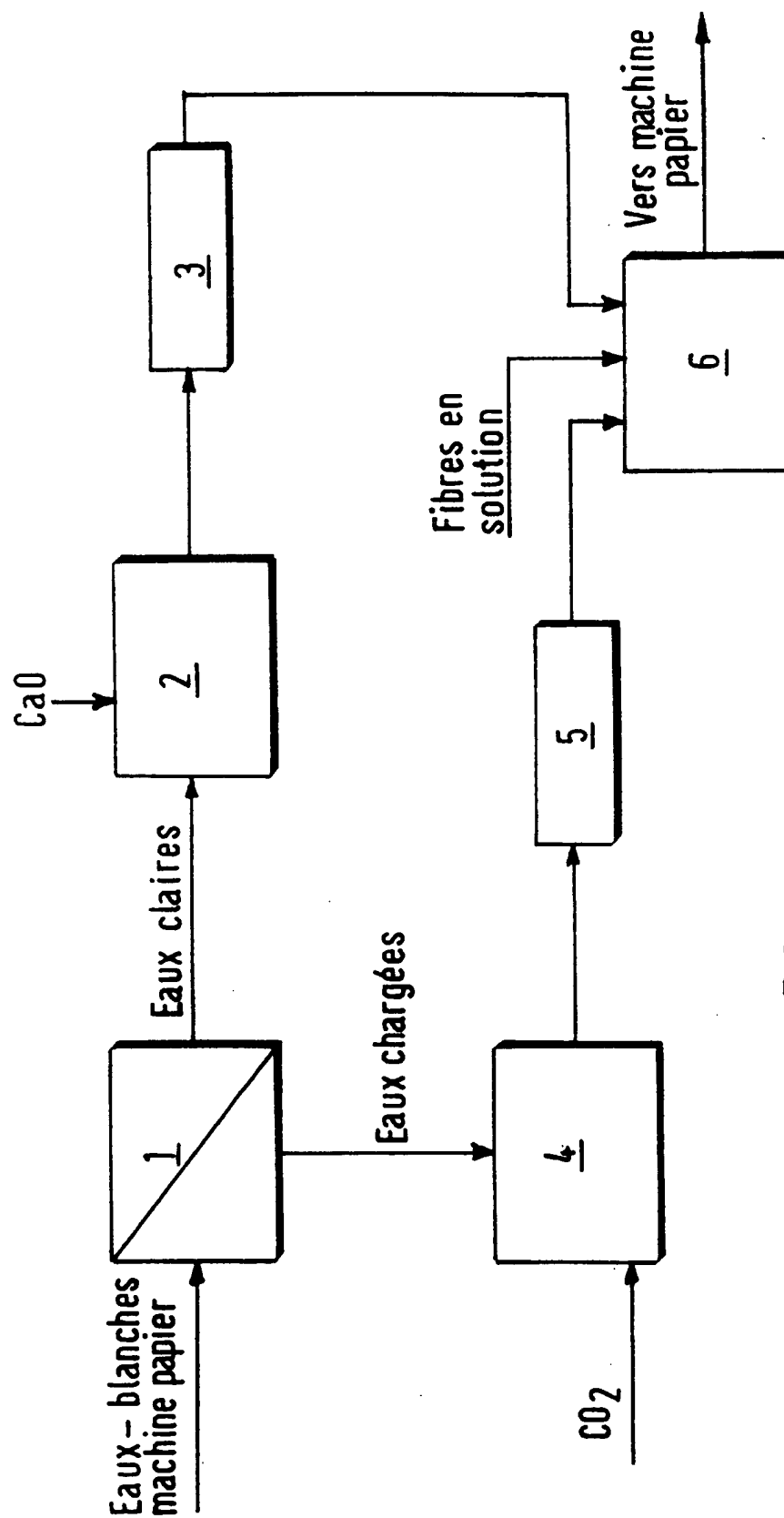


FIG.1

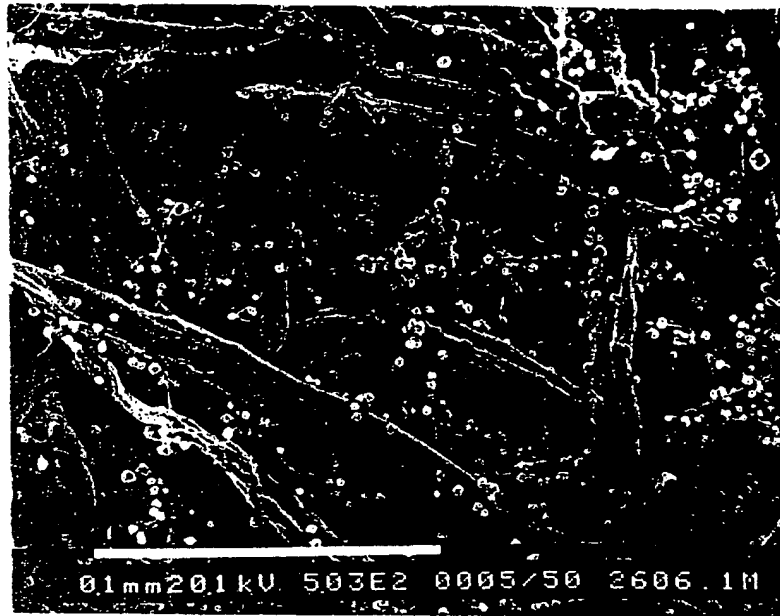


FIG.2



FIG.3



FIG. 4



FIG. 5

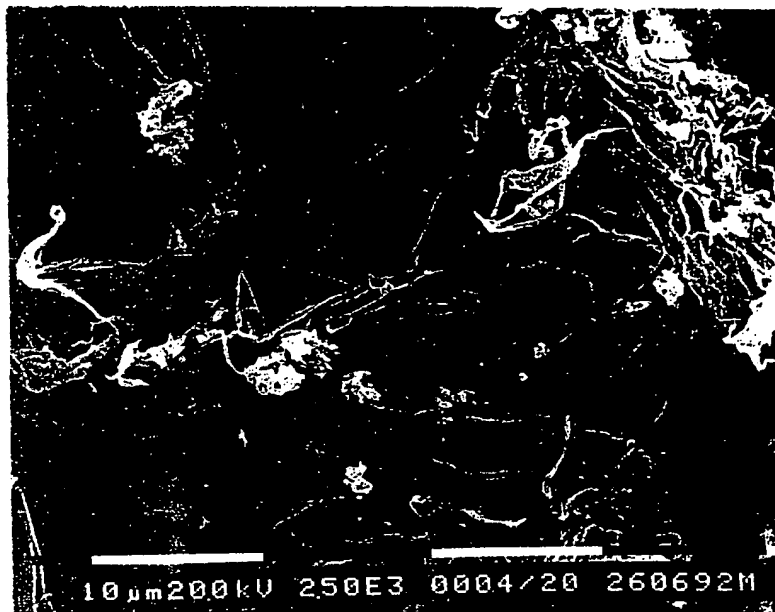


FIG. 6



FIG. 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00366

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D21H17/70 C01F11/18 D21C9/00 D21C5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21H C01F D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 231 762 A (PASSAVANT WERKE) 12 August 1987 see the whole document ---	19, 20
Y	WO 90 09483 A (MO OCH DOMSJOE AB) 23 August 1990 see page 4, line 1 - page 7, line 35 ---	19, 20
A	US 2 583 548 A (CRAIG WILLIAM L) 29 January 1952 cited in the application ---	1-18
A	US 5 096 539 A (ALLAN G GRAHAM) 17 March 1992 cited in the application ---	1-18
A	US 2 033 452 A (SCHIERHOLTZ OTTO J) 10 March 1936 ---	1-18
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 1999

Date of mailing of the international search report

01/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, 0

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00366

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 174 945 A (LION FAT OIL CO LTD) 19 October 1973 ---	1-18
A	US 5 679 220 A (MATTHEW M C ET AL) 21 October 1997 ---	19-25
A	EP 0 737 774 A (ECC INT LTD) 16 October 1996 -----	19-25



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00366

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0231762	A	12-08-1987	DE 3601552 A DK 28487 A	23-07-1987 22-07-1987
WO 9009483	A	23-08-1990	SE 461860 B AT 135769 T AU 637082 B AU 5084490 A CA 2046285 A,C DE 69026078 D DE 69026078 T EP 0457822 A ES 2084690 T FI 96336 B JP 2840982 B NO 173561 C US 5262006 A	02-04-1990 15-04-1996 20-05-1993 05-09-1990 14-08-1990 25-04-1996 05-09-1996 27-11-1991 16-05-1996 29-02-1996 24-12-1998 29-12-1993 16-11-1993
US 2583548	A	29-01-1952	NONE	
US 5096539	A	17-03-1992	AT 111988 T AU 6141790 A CA 2063567 A DE 69012821 D DE 69012821 T EP 0484398 A FI 100196 B JP 3152295 A NO 177542 B WO 9101409 A	15-10-1994 22-02-1991 25-01-1991 27-10-1994 16-02-1995 13-05-1992 15-10-1997 28-06-1991 26-06-1995 07-02-1991
US 2033452	A	10-03-1936	NONE	
FR 2174945	A	19-10-1973	JP 838844 C JP 48089898 A JP 51012038 B DE 2310023 A GB 1419000 A	25-12-1976 24-11-1973 15-04-1976 06-09-1973 24-12-1975
US 5679220	A	21-10-1997	NONE	
EP 0737774	A	16-10-1996	AT 164401 T BR 9601369 A CA 2174018 A DE 69600196 D DE 69600196 T JP 9111681 A NO 961461 A	15-04-1998 13-01-1998 14-10-1996 30-04-1998 16-07-1998 28-04-1997 14-10-1996

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No  
PCT/FR 99/00366

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 D21H17/70 C01F11/18 D21C9/00 D21C5/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 D21H C01F D21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 231 762 A (PASSAVANT WERKE) 12 août 1987 voir le document en entier ---	19,20
Y	WO 90 09483 A (MO OCH DOMSJÖE AB) 23 août 1990 voir page 4, ligne 1 - page 7, ligne 35 ---	19,20
A	US 2 583 548 A (CRAIG WILLIAM L) 29 janvier 1952 cité dans la demande ---	1-18
A	US 5 096 539 A (ALLAN G GRAHAM) 17 mars 1992 cité dans la demande ---	1-18
A	US 2 033 452 A (SCHIERHOLTZ OTTO J) 10 mars 1936 ---	1-18
	---	1-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 mai 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Songy, 0

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No  
PCT/FR 99/00366

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 174 945 A (LION FAT OIL CO LTD) 19 octobre 1973 ---	1-18
A	US 5 679 220 A (MATTHEW M C ET AL) 21 octobre 1997 ---	19-25
A	EP 0 737 774 A (ECC INT LTD) 16 octobre 1996 -----	19-25

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 99/00366

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0231762 A	12-08-1987	DE 3601552 A DK 28487 A	23-07-1987 22-07-1987
WO 9009483 A	23-08-1990	SE 461860 B AT 135769 T AU 637082 B AU 5084490 A CA 2046285 A,C DE 69026078 D DE 69026078 T EP 0457822 A ES 2084690 T FI 96336 B JP 2840982 B NO 173561 C US 5262006 A	02-04-1990 15-04-1996 20-05-1993 05-09-1990 14-08-1990 25-04-1996 05-09-1996 27-11-1991 16-05-1996 29-02-1996 24-12-1998 29-12-1993 16-11-1993
US 2583548 A	29-01-1952	AUCUN	
US 5096539 A	17-03-1992	AT 111988 T AU 6141790 A CA 2063567 A DE 69012821 D DE 69012821 T EP 0484398 A FI 100196 B JP 3152295 A NO 177542 B WO 9101409 A	15-10-1994 22-02-1991 25-01-1991 27-10-1994 16-02-1995 13-05-1992 15-10-1997 28-06-1991 26-06-1995 07-02-1991
US 2033452 A	10-03-1936	AUCUN	
FR 2174945 A	19-10-1973	JP 838844 C JP 48089898 A JP 51012038 B DE 2310023 A GB 1419000 A	25-12-1976 24-11-1973 15-04-1976 06-09-1973 24-12-1975
US 5679220 A	21-10-1997	AUCUN	
EP 0737774 A	16-10-1996	AT 164401 T BR 9601369 A CA 2174018 A DE 69600196 D DE 69600196 T JP 9111681 A NO 961461 A	15-04-1998 13-01-1998 14-10-1996 30-04-1998 16-07-1998 28-04-1997 14-10-1996